

⑨日本国特許庁

⑩特許出願公開

公開特許公報

昭53—34884

Int. Cl.

識別記号

日本分類

庁内整理番号

公開 昭和53年(1978)3月31日

B 32 B 7 12

25(9) D 121

7188—37

B 29 D 3 02

25(1) D 7

7195—45

C 08 L 63 00

25(5) J 3

7139—37

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑪複合材料及びその製造方法

高槻市八丁畷町11番7番 旭化成工業株式会社内

⑫特 願 昭51—108901

⑬発 明 者 中山啓志美

⑭出 願 昭51(1976)9月13日

高槻市八丁畷町11番7番 旭化成工業株式会社内

⑮発 明 者 森本正信

⑯出 願 人 旭化成工業株式会社

高槻市八丁畷町11番7号 旭化成工業株式会社内

大阪市北区堂島浜通1丁目25番地ノ1

同

木田徳郎

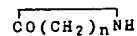
明 細 書

1. 発明の名称

複合材料及びその製造方法

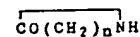
2. 特許請求の範囲

1. 一般式



(但し、 $n$ は3～5の整数である。)で示されるラクタム化合物とイソシアネート化合物又は両末端基がイソシアネートであるポリウレタン化合物とにより、芳香族ポリアミド繊維と熱硬化性樹脂とを加熱硬化接合せしめることを特徴とする芳香族ポリアミド繊維と熱硬化性樹脂とを主成分とする複合材料。

2. 一般式



(但し、 $n$ は3～5の整数である。)で示されるラクタム化合物とイソシアネート化合物又は両末端基がイソシアネートであるポリウレタン

化合物とにより、芳香族ポリアミド繊維と熱硬化性樹脂とを加熱硬化接合せしめることを特徴とする芳香族ポリアミド繊維と熱硬化性樹脂とを主成分とする複合材料の製造方法。

3. 芳香族ポリアミド繊維をラクタム化合物とイソシアネート化合物又は両末端基がイソシアネートであるポリウレタン化合物との有機溶媒溶液中で処理し、乾燥した後、熱硬化性樹脂を含浸させる特許請求の範囲第2項記載の複合材料の製造方法。

4. ラクタム化合物とイソシアネート化合物又は両末端基がイソシアネートであるポリウレタン化合物とをあらかじめ反応させた反応生成物により加熱硬化接合せしめることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の複合材料の製造方法。

5. NCO当量とNH当量の比を、1:1以上として反応させた反応生成物により加熱硬化接合せしめる特許請求の範囲第4項記載の複合材料の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、芳香族ポリアミド樹脂と熱硬化性樹脂とを主成分とする複合材料及びその製造方法に関する。

近年、構造材料として各種補強材を使用する複合材料いわゆるFRPがプラスチックの寵児となつてゐる。最近には繊維で管内及び管外等の極めて高い芳香族ポリアミド繊維を補強材とし、相々の樹脂をマトリックスとする複合材料の製造が新たに注目されてきた。

ところで、このような各種マトリックスの複合材料の製造において、その性能を決定する最大要因は、補強材とマトリックスの接着性特に界面剪断強度を増大せしめることである。しかし芳香族ポリアミド繊維自体は、一般にマトリックスとの接着性が低いという性質があり、このため複合材料として十分なシヤ強度を示さないものであつた。

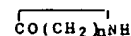
本発明は、かかる欠点を解決すべく種々研究の結果完成されたものであつて、その要旨とするところは、一般式

- 3 -

ルジフェニルメタンジイソシアネート、ポリイソシアネート（ポリメチレンポリフェニルイソシアネート）等のイソシアネートおよびトリレンジイソシアネートダイマ（ウレチジンジオン）、トリメチロールプロパンとトリレンジイソシアネートの反応生成物等のイソシアネート誘導体があげられる。

両末端イソシアネートのウレタン化合物とは、分子中にヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、活性メチレン基等の活性水素を2個以上含有する物質、例えば、ポリエステル、ポリエーテルの如き通常ポリオールといわれている化合物とポリイソシアネートとの反応物であつて、両末端がイソシアネートになるようにモル比を調整したものをいう。

ここでポリエステルとは、ジユウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸等の酸若しくはそれらの酸無水物の1種又は2種以上と、エチレ



（但し、 $n$ は3～5の整数）で示されるラクタム化合物とイソシアネート化合物又は両アミン基がイソシアネートであるポリウレタン化合物により芳香族ポリアミド樹脂と熱硬化性樹脂とを加熱硬化溶解せしめてなる複合材料及びその製造方法にある。

本発明において芳香族ポリアミド樹脂は、該繊維を構成する重合体の結合単位のうち15モル以上がアミド結合であるものをいい、例えば、ポリp-フェニレンテレフタルアミド、ポリp-アミノベンズアミド等が用いられる。

また本発明において熱硬化性樹脂は、一般に熱硬化性樹脂として知られている如き、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等が用いられる。

本発明において繊維と樹脂の接着に用いるイソシアネート化合物とは、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ジメチ

- 4 -

ングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ヘキサントリオール、グリセリン、ソルビトール等の化合物とのエステル化反応によつて得られるものをいう。

また、ポリエーテルとは、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、トリメチレンオキサイド、ブチレンオキサイド、 $\alpha$ -メチルトリメチレンオキサイド、3,3'-ジメチルトリメチレンオキサイド、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキサン等の環状エーテルを開環重合または共重合することにより得られるものをいう。

さらに、ポリウレタン製造時のポリエステル、ポリエーテルと反応させるポリイソシアネートとは、前述したイソシアネート化合物でよい。

ラクタム化合物としては、例えば2-ピロリドン、 $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\alpha$ -ピペリドン等がある。

本発明においてかかる化合物を用いる形態と

- 5 -

-480-

しては、イソシアネート化合物又は両末端イソシアネートのポリウレタン化合物とラクタム化合物との混なるブレンド物の形で使用してよいが、あらかじめそれらを90～150℃の温度で30分～5時間反応させて不安定なイソシアネート基を不活性にした形で使用した方がよく、使用時における接着剤の経時安定性、接着性の点で優れている。

ここでその混合比率は、NCO 当量とNH 当量の比で1:0.5～1:2、好ましくは1:0.8～1:1.5がよく、時に反応生成物として用いる場合は、1:1以上とNH 当量の多い方が液安定性がよく、好ましい適用比率と云える。

複合材料を製造する方法としては、上記化合物を併用したものを接着剤として、例えば(1)芳香族ポリアミド繊維若しくはそれらよりなる編織物、コードを接着剤の有機溶媒溶液中で処理し、通常100～350℃程度で、30秒～30分間乾燥した後、熱硬化性樹脂に含浸させる方法を用いてもよく、また(2)接着剤を熱硬化性樹脂に混和した

後、溶媒和物に芳香族ポリアミド樹脂を含浸させる方法を用いてもよいが、前者(1)の方法が接着性の面で優れており、好ましい。

本発明において芳香族ポリアミド繊維と熱硬化性樹脂(マトリックス成分)の割合は、成形しようとする構造物の用途、目的によつて種々変化するが、通常その割合は、構造物に対して芳香族ポリアミド繊維が10～90重量%、熱硬化性樹脂が90～100重量%である。

上記組成のほか、芳香族ポリアミド繊維と熱硬化性樹脂との界面に前記接着剤を付着せしめるのである。

また、繊維への接着剤の付着量は、繊維直径に対して0.5～5%、好ましくは0.3～3%がよい。0.1%未満では接着力が不十分であり、5%を超える量では接着力はもはや増加せず繊維を硬くするだけである。

なお、構造物の用途、目的に応じて若干の増量剤、顔料、耐候・耐熱安定剤等の添加剤を上記マトリックス成分中に添加混用することもできる。

- 7 -

- 8 -

樹脂に含浸させて乾燥した後は、常法により加熱、加圧し樹脂を硬化すれば、芳香族ポリアミド繊維で補強された熱硬化性樹脂が得られるものである。

熱硬化性樹脂の硬化剤としては、従来公知のものでよく例えばエポキシ樹脂には三フツ化ホウ素モノエチルアミン塩等、不飽和ポリエステル樹脂には過酸化ベンゾイル等を用いればよい。

本発明方法により製造された上記複合材料は、種々の用途、目的に適用される。例えば高い強度及び弾性率を必要とするようなスポーツ用具、レジャー用具、各種器具、部品等を始め、軽くて強硬、弾性及び耐熱性に秀れた特性を要求する宇宙航空用品、自動車、その他の機器等に用いて効果がある。

以下本発明を実施例により詳述する。実施例において多は、特記しない限り重量%を要す。

#### 実施例 1

高弾性タイプのポリP-フェニレンテレフタルアミドフィラメント1500φを、L-1007

(尚末端イソシアネート基、ポリウレタンエラストマー用プレポリマー、武田薬品社製)と2-ビロリドンをNCO 当量/NH 当量が1/1.5の割合で配合したメチルエチルケトン溶液に浸漬処理し、250℃で1分間乾燥した。付着量は1%であつた。かく処理された繊維を商品名ポリマール5308(不飽和ポリエステル樹脂、武田薬品社製)100部、商品名ナイパーB0(過酸化ベンゾイルをDOPでペースト状にしたもの、日本油脂製)2部よりなる樹脂液に含浸させ、適当な厚に積層し、繊維を一方向に揃えた状態で熱プレスにより130℃で1時間成形硬化(プレス圧10kg/cm<sup>2</sup>)し、さらに130℃で1時間ポストキュアした。

得られた複合材料(繊維含有率60%)より長さ20mm、巾6mm、厚み3mmのテストピースを作成し、ショートビーム三点曲げ法(スパン間距離13mm、クロスヘッドスピード1mm/分)により層間せん断強度(ILBB)を測定したところ、5.7kg/mm<sup>2</sup>であつた。接着剤の硬化をしないまま

- 9 -

- 481 -

- 105 -

成した複合材料の ILSS は  $3.0 \text{ kg/cm}^2$  であった。

#### 実施例 2

実施例 1 において L-1007 と 2-ピロリドン併用のもので処理した繊維をエポコート⑧ 28 (エポキシ樹脂、シエル化学製) 100 部、三フッ化ボウ素モノエチルアミン錯塩 5 部よりなる樹脂液に含浸させて、適当な枚数を押し、繊維を一方に洩えた状態で熱プレスにより  $150^\circ\text{C}$  で 1 時間成形硬化 (プレス圧  $10 \text{ kg/cm}^2$ ) し、さらに  $170^\circ\text{C}$  で 2 時間ポストキュアした。

得られた複合材料 (繊維含有率 60%) の ILSS を実施例 1 と同様にして測定したところ  $7.4 \text{ kg/cm}^2$  であった。接着剤処理を行わずに作成した複合材料の ILSS は  $4.8 \text{ kg/cm}^2$  であった。

#### 実施例 3

実施例 1 で用いた芳香族ポリアミド繊維を、L-1007 と  $\epsilon$ -カプロラクタムを NCO 当量 / NH 当量が 1 / 1.3 の当量比で配合したメチルエチルケトン溶液に浸漬処理し、 $250^\circ\text{C}$  で 1 時間乾燥した。付着量は 1 層であった。かく処理された繊維

含有率 60%) を作成し、ILSS を測定したところ  $7.6 \text{ kg/cm}^2$  であった。

#### 実施例 5

実施例 1 で用いた芳香族ポリアミド繊維を、タケネート D-102 (トリメチロールプロパンとトリレンジイソシアネートの付加物、武田薬品社製) と 2-ピロリドンを NCO 当量 / NH 当量が 1 / 1.3 の当量比で配合したメチルエチルケトン溶液に浸漬処理し、 $250^\circ\text{C}$  で 1 時間乾燥した。付着量は 1 層であった。かく処理された繊維を実施例 2 と同様にしてエポキシ樹脂とからなる複合材料 (繊維含有率 50%) を作成し、ILSS を測定したところ  $6.5 \text{ kg/cm}^2$  であった。タケネート D-102 のみで同様にしてエポキシ樹脂とからなる複合材料 (繊維含有率 60%) を作成し、ILSS を測定したところ  $6.0 \text{ kg/cm}^2$  であった。

以上の各実施例から明らかなように、本発明方法により製造した芳香族ポリアミド繊維補強樹脂は、繊維と樹脂の接合に強く、芳香族ポリアミド

特開昭53-34884号

樹脂を実施例 2 と同様にして複合材料 (繊維含有率 60%) を作成し、ILSS を測定したところ  $6.9 \text{ kg/cm}^2$  であった。

#### 実施例 4

L-1007 と 2-ピロリドンを NCO 当量 / NH 当量が 1 / 1.3 の当量比で配合したメチルエチルケトン、トルエン混合溶液中で  $110^\circ\text{C}$  で 2 時間反応させ、残留イソシアネートをジ N-ブチルアミンと反応させ、アミンの過剰量をブロムフェノールブルーを指示薬として塩酸水で滴定して、残留イソシアネートを定量したところイソシアネートは残存していなかった。

上記反応物のメチルエチルケトン溶液に、実施例 1 で用いた芳香族ポリアミド繊維を浸漬処理し  $250^\circ\text{C}$  で 1 時間乾燥した。付着量は 1 層であった。かく処理された繊維を実施例 1 と同様にして不飽和ポリエステル樹脂とからなる複合材料 (繊維含有率 60%) を作成し、ILSS を測定したところ、 $5.9 \text{ kg/cm}^2$  であった。又、実施例 2 と同様にしてエポキシ樹脂とからなる複合材料 (繊維

含有率 60%) の機械的性質が十分反映されたものであつて、その汎用性とともに本発明の工業的効果は明である。

発明者 旭化成工業株式会社

**COMPOSITE MATERIAL AND ITS PREPARATION**

Patent Number: JP53034884  
Publication date: 1978-03-31  
Inventor(s): MORIMOTO MASANOBU; others: 02  
Applicant(s):: ASAHI CHEM IND CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP53034884  
Application Number: JP19760108901 19760913  
Priority Number(s):  
IPC Classification: B32B7/12  
EC Classification:  
Equivalents: JP1347298C, JP61014167B

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:** A composite material with high strength, heat resistance, etc. prepared by curing and bonding an aromatic polyamide fiber and a thermosetting resin with a specific lactam compound and an isocyanate compound, etc.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

34418A/19 ASAHI CHEMICAL IND KK	A32 P73 (A23 A94)	ASAHI 13.09.76 *J5 3034-884	A(5-F, 8-M1, 8-M1B, 8-R8, 11-B9C, 12-S8C). 372
13.09.76-JA-108901 (31.03.78) B29d-03/02 B32b-07/12 C081-63 Composite materials with high strength and elasticity - comprising aromatic polyamide fibres and thermosetting resins, adhered using lactam cpds. and e.g. isocyanate cpds.	material. The amts. of the adhesives (comprising Components (3) and (4)) applied to Component (1) are 0.5-5 wt.% of (1).		
Composite materials comprising mainly aromatic polyamide fibres (fibres contg. >15 mole% of amide bonds; e.g. poly-p-phenylene terephthalamide, poly-p-aminobenzamide) and thermosetting resins (e.g. epoxy resins, phenol resins, unsatd. polyester resins) are produced by heating and curing (1) aromatic polyamide fibres and (2) thermosetting resins and adhering them to each other with the aid of (3) lactam cpds. of formula I (e.g. 2-pyrrolidone, $\epsilon$ -caprolactam, $\alpha$ -piperidone) and (4) isocyanate cpds. (e.g. tolylene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate) or isocyanate-endblocked polyurethane cpds. (e.g. reaction prods. of polyols such as polyesters, polyethers, etc. and polyisocyanates).	Used in sporting goods, utensils, and parts requiring high strength and elasticity; space aviation goods, car parts, etc. requiring strength, light weight, elasticity and heat resistance.		
(I) $\text{CO}(\text{CH}_2)_n\text{NH}$ (where, n: integers of 3-5).			
Pref. mixing ratios of (3) to (4) are 1:0.5-1:2 in NCO equiv./NH equiv. The amts. of (1) and (2) used are 10-90 wt.% and 90-10 wt.%, respectively, of the composite			
	J53034884		